(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-332772

(43)公開日 平成8年(1996)12月17日

(51) Int.Cl.*		識別記号	庁内整理番号	FΙ			技術表示箇所
B41M			7416-2H	B41M	5/26	Y	
G-1 1 B	7/24	5 1 6	8721 -5D	G11B	7/24	5 1 6	
		5 3 8	8721 -5D			538E	

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 14 頁)

		44.14.14.14	不耐水 開水県の数2 OL (全 14 貝)
(21)出願番号	特願平7-139459	(71)出願人	000005968
(22) 出顧日	平成7年(1995)6月6日		三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号
		(72)発明者	前田 修一 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(72)発明者	場立 通和 神奈川県横浜市青菜区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(74)代理人	弁理士 長谷川 曉司
		į.	·

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57)【要約】

【構成】 透明基板上に光吸収層、光反射層および保護層を順次積層してなる光記録媒体において、該光吸収層が下記一般式 [1] で示されるアゾ化合物と金属塩から形成される含金属アゾ化合物を含有し、かつ該光反射層が銀または銀合金の薄膜よりなることを特徴とする光記録媒体。

【化1】

$$\underbrace{\left(\begin{array}{c} A \\ N \end{array}\right)}_{X} = N = \underbrace{\left(\begin{array}{c} B \\ X \end{array}\right)}_{X} = N < \underbrace{\left(\begin{array}{c} R \\ 1 \end{array}\right)}_{X} = I$$

$$(I)$$

、【特許請求の範囲】

透明基板上に光吸収層、光反射層および 保護層を順次積層してなる光記録媒体において、該光吸 収層が下記一般式[1]で示されるアゾ化合物と金属塩 から形成される含金属アゾ化合物を含有し、かつ該光反 射層が銀または銀合金の薄膜よりなることを特徴とする 光記録媒体。

【化1】

$$\underbrace{\underbrace{A}_{N}}_{N} N = N \underbrace{\underbrace{B}_{X}}_{N} N < \underbrace{R_{2}}_{R_{2}} \qquad \cdots \qquad [I]$$

(式中、R¹ およびR² はそれぞれ独立して、水素原 子、置換されていてもよい、アルキル基、アリール基、 アルケニル基またはシクロアルキル基を表わし、R¹と R² は環化して炭化水素環または複素環を形成していて もよい。環Aおよび環Bは置換基を有していてもよい。 Xはヒドロキシ基、カルボン酸基、スルホン酸基または これらの塩を表わす。)

【請求項2】 光吸収層が、含金属アソ化合物以外の他 の有機色素としてシアニン系色素を含有する請求項1に 20 記載の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は光記録媒体に関する。詳 しくは、有機色素を用いた追記型のコンパクトディスク に好適な光記録媒体に関する。

[0002]

【従来の技術】光ディスクは従来の記録媒体と比べて記 録容量が大きく、ランダムアクセスも可能なことから、 オーディオソフト、コンピュータソフト、ゲームソフ ト、電子出版用などの再生専用の媒体として広く用いら れている。これに対して、種々の記録原理に基づいた有 機記録層や無機記録層を備えた追記型や書換型の記録可 能光ディスクが開発され一部は実用化に至っている。

【0003】その中のひとつに記録可能コンパクトディ スク(CD-WO)があり、追記記録が可能であると共 に、再生専用コンパクトディスクと同等の反射率を示す ため、記録後に再生専用コンパクトディスクプレイヤ 一、ドライブで再生可能であるという特徴を持つ。この 明基板上にシアニン色素等の有機色素からなる光吸収 層、金属からなる光反射層および紫外線硬化樹脂からな る保護層を順次設けることにより作製され、記録は、1 μm程度に絞り込まれたレーザービームを用いたヒート モードによる光吸収層およびそれに隣接する層の変形・ 変質などにより行われている。近年一層の高密度化を狙 って、トラックピッチを1μm未満にし、使用レーザー 光波長を600~680mmとした高密度コンパクトデ ィスク規格が提唱されている。(日経エレクトロニク

うな高密度規格においても同様に記録可能な媒体が求め られている。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】既に実用化・市販され ている記録可能コンパクトディスクでは、光反射層とし て読み出しレーザー光の波長(780nm近傍)に対し て65%以上の高反射率と髙耐腐食性を得るために金お よび金を主成分とする合金が使用されているものが多い が、金が高価であるためコストの上で大きな問題となっ 10 ている。また、金では今後主流となると考えられる波長 700~600nmのレーザー光に対しては、むしろ反 射率が低下する傾向がある。

【0005】これらの波長ではむしろ安価で金並みの高 反射率を有する銀、銅、アルミニウムなどの金属および それらを主成分とする合金を光反射層として用いること も考えられるがその場合には、隣接する光吸収層の有機 色素が光反射層の腐食を促進して、エラー増加や記録感 度の低下などのディスク特性の経時変化を起こしやすく なるため、使用環境に対して十分な信頼性のある記録可 能コンパクトディスクの作製が困難であった。

【0006】本発明は上記従来の問題点を解決し、波長 700~600nmの短波長を利用した高密度のコンパ クトディスクに適した光反射層である銀または銀合金膜 を使用し、光記録媒体の寿命・信頼性を損なうことな く、高密度記録が可能でかつ低コストの光記録媒体を提 供することを目的としている。

[0007]

【課題を解決するための手段】既に述べたように、高耐 食性を有する金の代わりに銀、銅、アルミニウムおよび それらを主成分とする合金を光反射層として用いた場合 には、光吸収層と光反射層の界面から光反射層の腐食が 促進され、エラー増加や記録感度の低下などのディスク 特性の経時変化を起こしやすいという問題があった。そ こで、本発明者らは上述した問題点を克服するために、 波長700~600nm領域において有効な光反射層材 質と有機色素の組合せについて鋭意検討を行った結果、 光反射層を銀または銀を主成分とする合金の薄膜とした 場合には比較的高い反射率(少なくとも30%)を得る ことが容易で、かつ光吸収層を構成する有機色素にさら 記録可能コンパクトディスクは、通常案内溝を有する透 40 に含金属アソ色素を添加することにより、ディスク特性 の経時変化を大幅に抑制できるという知見を得るに至っ

【0008】しかし一方で、光吸収層を構成する有機色 素に含金属アゾ化合物を添加した場合、光吸収層を構成 する有機色素に元来固有の記録再生特性が損なわれる場 合があったため、更に有効な含金属アゾ化合物について 検討を加えた結果、一般式[1]で示されるアソ化合物 と金属塩から形成される含金属アゾ化合物を光吸収層に 用いた場合、記録再生特性の変化が少なく、銀または銀 ス、1995、2月27日号、p87-100) このよ 50 合金の薄膜よりなる光反射層の腐食を抑制するばかりで

なく、光吸収層の結晶化や光劣化を抑制し、耐高温高湿性をも向上させることが判明し、本発明を完成させた。

【0009】即ち、本発明の要旨は、透明基板上に光吸収層、光反射層および保護層を順次積層してなる光記録媒体において、該光吸収層が一般式 [1]で示されるアン化合物と金属塩から形成される含金属アン化合物を含有し、かつ該光反射層が銀または銀合金の薄膜よりなることを特徴とする光記録媒体に存する。

[0010]

【化2】

$$\underbrace{A}_{N} = N = N \underbrace{B}_{X} - N < \frac{R^{-1}}{R^{-2}} \qquad \dots \qquad [1]$$

(式中、R¹ およびR² はそれぞれ独立して、水素原子、置換されていてもよい、アルキル基、アリール基、アルケニル基またはシクロアルキル基を表わし、R¹ とR² は環化して炭化水素環または複素環を形成していてもよい。環Aおよび環Bは置換基を有していてもよい。Xはヒドロキシ基、カルボン酸基、スルホン酸基またはこれらの塩を表わす。)

これらの色素は特に、700~600 nmにおいて、良好な吸収特性、屈折率を有する。

【0011】以下に、本発明の光記録媒体を詳細に説明する。本発明に用いられる透明基板としては、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、非晶性ポリオレフィンなどのプラスチックまたはガラスが挙げられる。これらの透明基板は、好ましくは厚み0、4~1、4 mmでスパイラル状に案内溝を形成したものが用いられる。本発明の光記録媒体は、光吸収層が前記一般式[1]で示されるアゾ化合物と金属塩から形成される含金属アゾ 30 化合物を含有することを特徴とする。

【0012】一般式[1]において、R¹およびR ²は、それぞれ独立して、水素原子、置換されていても よい、アルキル基、アリール基、アルケニル基またはシ クロアルキル基を表し、さらに詳しくは、R1 およびR ² は、それぞれ独立して水素原子;メチル基、エチル 基、nープロピル基、イソプロピル基、nープチル基、 tertープチル基、secープチル基、nーペンチル 甚、nーヘキシル基、nーヘプチル基、nーオクチル 基、n - デシル基、n - ドデシル基、n - オククデシル 40 基等の炭素数1~20のアルキル基、好ましくは炭素数 1~10のアルキル基、より好ましくは炭素数1~6の アルキル基:フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフ チル基等の炭素数6~12のアリール基:ビニル基、1 ープロペニル店、アリル店、イソプロペニル店、2ープ テニル基、1,3-ブタジエニル基、2-ペンテニル基 等の炭素数2~10のアルケニル基:またはシクロプロ ピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘ キシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭 素数3~10のシクロアルキル基を表す。かかる炭素数 50

1~20のアルキル基、炭素数6~12のアリール基、 炭素数2~10のアルケニル基および炭素数3~10の シグロアルキル基は、メトキシ基、エトキシ基、n-ブ ロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、te r t ーブトキシ基、 s e c ーブトキシ基、 n ーペンチル オキシ甚、n-ヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ 基、nーオクチルオキシ基、nーデシルオキシ基等の炭 素数1~10のアルコキシ基;メトキシメトキシ基、エ トキシメトキシ基、プロポキシメトキシ基、メトキシエ 10 トキシ甚、エトキシエトキシ甚、プロポキシエトキシ 基、メトキシプロポキシ基、エトキシプロポキシ基、メ トキシブトキシ基、エトキシブトキシ基等の炭素数2~ 12のアルコキシアルコキシ基:メトキシメトキシメト キシ基、メトキシメトキシエトキシ基、メトキシエトキ シメトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基、エトキシ メトキシメトキシ基、エトキシメトキシエトキシ甚、エ トキシエトキシメトキシ甚、エトキシエトキシエトキシ 基等の炭素数3~15のアルコキシアルコキシアルコキ シ基:アリルオキシ基:フェニル基、トリル基、キシリ ル基、ナフチル基等の炭素数6~12のアリール基:フ エノキシ甚、トリルオキシ基、キシリルオキシ基、ナフ チルオキシ基等の炭素数6~12のアリールオキシ基; シアノ基:ニトロ基、ヒドロキシ基:テトラヒドロフリ ル基;メチルスルホニルアミノ基、エチルスルホニルア ミノ甚、nープロピルスルホニルアミノ基、イソプロピ ルスルホニルアミノ甚、nープチルスルホニルアミノ 基、tert-ブチルスルホニルアミノ基、sec-ブ チルスルホニルアミノ甚、n-ペンチルスルホニルアミ ノ基、n-ヘキシルスルホニルアミノ基等の炭素数1~ 6のアルキルスルホニルアミノ基:フッ素原子、塩素原 子、臭素原子等のハロゲン原子;メトキシカルポニル 甚、エトキシカルボニル基、nープロポキシカルボニル 基、イソプロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボ ニル基、tert-ブトキシカルボニル基、sec-ブ トキシカルボニル基、nーペンチルオキシカルボニル 基、nーヘキシルオキシカルボニル基等の炭素数2~7 のアルコキシカルボニル基:メチルカルボニルオキシ 基、エチルカルボニルオキシ基、n – プロピルカルボニ ルオキシ哲、イソプロピルカルボニルオキシ甚、n-ブ チルカルポニルオキシ基、tcrt-ブチルカルポニル オキシ基、scc-ブチルカルボニルオキシ基、n-ペ ンチルカルボニルオキシ基、n-ヘキシルカルボニルオ キシ基等の炭素数2~7のアルキルカルボニルオキシ 基:メトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオ キシ基、ロープロポキシカルボニルオキシ基、イソプロ ポキシカルボニルオキシ基、n-ブトキシカルボニルオ キシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、se c ープトキシカルボニルオキシ基、n ーペンチルオキシ カルボニルオキシ基、n-ヘキシルオキシカルボニルオ キシ翡等の炭素数2~7のアルコキシカルボニルオキシ

基等で置換されていてもよい。

【0013】又、 R^1 、 R^2 は環化して、炭化水素環または複素環を形成していてもよい。これらの中でも特に炭素数 $1\sim5$ のアルキル基が好ましい。前記一般式

[I] において、Xで表わされるヒドロキシ基、カルボン酸基、スルホン酸基の塩としては、 Na^+ , Li^+ , K^+ 等の無機系の陽イオンもしくは P^+ (D_1)、 D_2 (D_3)、 D_4 (D_4)、 D_4 (D_4) (D

【0014】金属塩の金属は、配位子であるアン系化合 物とキレート化合物を形成する能力を有する金属であれ ば特に制限されないが、ニッケル、コバルト、鉄、ルテ ニウム、ロジウム、パラジウム、銅、オスミウム、イリ ジウム、白金、ジルコニウム等の遷移元素が好ましく、 特にニッケル、コバルト、パラジウムが好ましい。 環A は置換基を有していてもよく、かかる置換基としては、 アルキル基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、アリー ルチオ基、アリールオキシ基、アラルキル基、アリール 基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、エステル基、 カルバモイル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファ モイル基、スルフィン酸基、アミノ基、ヒドロキシル 基、フェニルアゾ基、ピリジノアゾ基、ビニル基等が挙 げられ、これらの置換基は更に置換基を有していてもよ い。これらの置換基の中で好ましいものとしては、ヒド ロキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換 基を有していてもよい、炭素数1~25のアルキル基、 炭素数1~25のアルコキシ甚、炭素数1~25のチオ アルコキシ基、炭素数6~30のアリールチオ基、炭素 数1~25のアルキルスルファモイル基、炭素数6~3 0のフェニルスルファモイル基、炭素数1~25のアル キルスルフィン酸基、炭素数6~30のフェニルスルフ ィン酸基、炭素数6~30のピリジノアソ基、炭素数2 ~26のエステル基、炭素数2~26のアルキルカルバ モイル基、炭素数6~30のフェニルカルバモイル基、 炭素数2~26のアシル基、炭素数1~25のアシルア ミノ基、-NR°R*(R°およびR*は、それぞれ独 立して、水素原子、置換基を有していてもよい、炭素数 1~25のアルキル基またはフェニル基を表し、R°お よびR⁴ は互いに結合して5 貫環もしくは6 貫環を形成 40 してもよい。)、 -CR^E = C (CN) R^E (R^Eは、 水素原子または炭素数1~6のアルキル基を表し、R® はシアノ基または炭素数2~7のアルコキシカルボニル

基を表す。)等が挙げられ、より好ましくはハロゲン原子等の置換基を有していてもよい、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数1~10のチオアルコキシ基、ハロゲン原子が挙げられる。【0015】環Bは、-NR¹R²基および-X基以外に置換基を有していてもよく、かかる置換基としては、アルキル基、好ましくは炭素数1~10のアルキル基:アルコキシ基、好ましくは炭素数1~10のアルキル基:アルコキシ基、好ましくは炭素数1~10のアルキル基、アルコキシ基等の置換基は更にハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。本発明における好ましい化合物の一つの態様として、下記一般式[[1]]

6

[0016]

[化3]

$$\underbrace{A}_{N} = N = \underbrace{N}_{S O_{3} Y} \underbrace{R}_{R^{2}} \qquad \dots \qquad [II]$$

(式中、Yは水素原子、無機系の陽イオン、有機系の陽イオン等のカチオンを表わし、Zは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子を表わす。)で示されるモノアゾ化合物と金属塩との金属キレート化合物が挙げられる。ここで、一般式[1]のモノアゾ化合物について、好ましい具体例を下記に示す。

[0017]

【化4】

$$F_3 C \longrightarrow N = N \longrightarrow N < C_2 H_5$$

$$C_2 H_5$$

$$F_5 C_2 \longrightarrow N = N \longrightarrow N < C_4 H_9 (n)$$

$$C_4 H_9 (n)$$

$$S O_9 N_8$$

$$F_7 C_3 \longrightarrow N = N \longrightarrow N < \frac{C_3 H_7 (n)}{C_3 H_7 (n)}$$

[0018]

【化5】

$$\begin{array}{c|c}
C H_3 \\
H C \\
C H_3
\end{array}$$

$$N = N$$

$$O H$$

$$C 2 H 5$$

$$C 2 H 5$$

$$\begin{array}{c|c} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{array} CH$$

$$\begin{array}{c|c} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{array} (n)$$

[0019]

* * [
$$\{E 6\}$$
]

F 5 C 2 O \longrightarrow N = N \longrightarrow N \subset C 2 H 5

C O O H

$$F_7 C_3 O \longrightarrow N = N \longrightarrow N < C_3 H_7 (n)$$

$$\begin{array}{c} C H^{2} \\ C H^{2} \\ \end{array} \begin{array}{c} C H O \\ \end{array} \begin{array}{c} N \\ \end{array} \begin{array}{c} N \\ \end{array} \begin{array}{c} N \\ \end{array} \begin{array}{c} C & H^{2} & (u) \\ \end{array} \begin{array}{c} C & H^{2} & (u) \\ \end{array}$$

[0020]

$$C H_{3} - C O \longrightarrow N = N \longrightarrow N < C_{3} H_{7} (i)$$

$$C H_{3} = C O \longrightarrow N = N \longrightarrow N < C_{4} H_{9} (n)$$

F 5 C 2 S
$$\sim$$
 N = N \sim N \sim N \sim N \sim C 3 H $_7$ (i)

$$F_{7} C_{5} S \longrightarrow N = N \longrightarrow N < \begin{array}{c} C_{5} H_{7} (n) \\ C_{3} H_{7} (n) \end{array}$$

[0021]

[化8]

$$F_3 C S \longrightarrow N = N \longrightarrow N \subset C_4 H_8 (a)$$

 $S O_3 N a$

$$\begin{array}{c|c}
C H_3 \\
C H_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
C H_3 \\
N = N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
C H_2 C H = C H_2
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
S O_3 N a
\end{array}$$

[0022]

【化9】

$$F \xrightarrow{N} N = N \xrightarrow{C} N \stackrel{C}{\leftarrow} N \stackrel{H}{=} (n)$$

$$S O_3 N a$$

B
$$I - N = N - N = N - C_4 H_9 (n)$$
S $O_3 N_8$

$$F_{3} C \xrightarrow{C_{1}} N = N \xrightarrow{C_{4} H_{9} (n)} N = N \xrightarrow{C_{4} H_{9} (n)} F_{3} C \xrightarrow{N} N = N \xrightarrow{C_{4} H_{9} (n)} C_{4} H_{9} (n)$$

[0023]

【化10】

$$F_3 C \xrightarrow{B} N = N \xrightarrow{C_4 H_9 (n)} C_{4} H_{9} (n)$$

$$F_{5} C_{2} \xrightarrow{C I} N = N \xrightarrow{C A H_{9} (n)} C_{A} H_{9} (n)$$

$$OH$$

$$F_7 C_3 \longrightarrow N = N \longrightarrow N \subset C_4 H_9 (n)$$

[0024] 【化11】

10

$$B r \longrightarrow N = N \longrightarrow N < C_4 H_9 (n)$$

$$C_4 H_9 (n)$$

$$C_4 H_9 (n)$$

$$C_4 H_9 (n)$$

$$C_4 H_9 (n)$$

$$F_3 C \longrightarrow N = N \longrightarrow C_4 H_9 (n)$$

$$C_4 H_9 (n)$$

30 [0025] 【化12】

12

$$F_3 C \longrightarrow N = N \longrightarrow C_{H_3} C_{H_9} (n)$$

$$F_3 C \longrightarrow N = N \longrightarrow OCH_3 C_4 H_8 (n)$$
 $C_4 H_9 (n)$
 $C_4 H_9 (n)$

$$F_3 C \longrightarrow N = N \longrightarrow OC_2 H_5 C_4 H_9 (n)$$
 $SO_3 Na$

$$F_{3} C \xrightarrow{C \ 1} N = N \xrightarrow{C \ 1} C_{4} H_{9} (n)$$

$$S O_{3} N a$$

$$F_3 C \xrightarrow{C I} N = N \xrightarrow{C H_3} N < C_4 H_9 (n)$$

$$SO_3 N a$$

B r
$$N = N$$
 $N = N$ C_4 H_8 (n) C_4 H_8 (n)

B r
$$N = N$$
 $N = N$ $C 11_3$ $N = C_3 H_7 (c)$ $C_3 H_7 (u)$

$$C I \longrightarrow N = N \longrightarrow O C H_3 \longrightarrow C_4 H_9 (n)$$
 $C_4 H_9 (n)$

B r
$$N = N$$
 $N = N$ $C_4 H_9 (n)$

$$O_2 N \longrightarrow N = N \longrightarrow OCH_3 C_4 H_9 (n)$$
 $COOK$

B r
$$N = N$$
 $N = N$ $C_3 H_7 (n)$ $C_3 H_7 (n)$ $C_3 H_7 (n)$ $C_3 H_7 (n)$

$$H_3 CO \longrightarrow N = N \longrightarrow C_2 H_5$$

$$C_2 H_5$$

$$C_2 H_5$$

$$H_3 CO \longrightarrow N = N \longrightarrow OCH_3 C_2 H_5$$

 $SO_3 H$

$$H_3 CO \longrightarrow N = N \longrightarrow C I$$
 $C_2 H_5$
 $C_2 H_5$

[0030] 【化17】

H₃ CS
$$N = N$$
 $N = N$ $C + 3$ $C + 4$ $C + 5$ $C + 4$ $C + 5$ $C + 4$ $C +$

$$H_3 C S \longrightarrow N = N \longrightarrow O C_2 H_5 C_2 H_5$$

$$S O_3 H$$

$$H_3 C S \longrightarrow N = N \longrightarrow N = N < C_2 H_5$$
 $S O_3 H$

【0031】ここで、含金属アン化合物について、特に 好ましいR¹, R²、環Aの置換基、環Bの置換基 (-NR¹R² 基および-X基以外のもの)、Xおよび金属 塩の金属の組み合わせを表-1に示す。

14

[0032]

【表1】

30

表-1

	表-1					
	R t	R ²	現人の概義法	環路の宣奏基	х	金属性の金属
				水素原子		
			関係基を有して いてもよい	置接基を有していてもよい けてもよい 供釈致 1~10の アルキル番	ł	
		炭末数1~10の アルキル基	型券基を有して いてもよい 炭素数 1~10の アルコキシ美	1. 12 <u>. 1. 1. 11</u>		
1				ハロゲン原子	ヒドロキシ基	
				水素原子	カルボン酸芸	
			産業を有していてもよい	間接基を有して いてもよい 投票数1~10の アルキル基	スルホン酸塩	選移金属
	製造を有して ってもよい	西野基を打して いてもよい	成本数1~10の アルコキシ英	関数基を有していてもよい 以来数1~10の アルコキン基	および これらの塩	
	±3±21~50	英森敦1~5の		ハロゲン原子		
	ルキル基	アルキル基		水素原子		
		77477265	調整基を有して いてもよい	置換基を有して いてもよい 炭素数1~10の アルキル基		
			成素数1~10の チオアルコキシ 差	関係基を有して いてもよい 炭素数 1~10の アルコキシ基		
				ハロゲン原子		
				水業原子		
			ハロゲン原子	面換差を有して いてもよい 炭素数1~10の アルキル基		
				国数基を行して いてもよい 炭素数1~10の アルコキシ基		
				ハロゲン原子		

【0033】含金属アゾ化合物は、単独あるいは数種類 を混合して用いてもよい。 光吸収層に用いられる含金属 アゾ化合物以外の他の有機色素としては、シアニン系色 素、スクアリリウム系色素、クロコニウム系色素、アズ レニウム系色素、トリアリールアミン系色素、アントラ キノン系色素、ジチオール金属錯塩系色素、インドアニ リン金属錯体色素、フタロシアニン系色素、ナフタロシ 40 アニン系色素、分子間型CT色素などが用いられるが、 シアニン系色素、ラタロシアニン系色素、その中でもシ アニン系色素、特にインドレニン系シアニン色素が好ま しく用いられる。

【0034】含金属アゾ化合物以外の他の有機色素は、 それぞれ単独あるいは数種類を混合して用いてもよい。 光吸収層への含金属アゾ化合物の混合比率は5重量%以 上、より好ましくは10~90重量%とするのが効果的 である。本発明の含金属アゾ化合物は通常の劣化防止剤

も良好な特性を有しているため、含金属アソ化合物の配 合比を大きくしても記録再生特性の変化は少なく、有機 色素に固有の特性を損ねない利点を有している。

【0035】光吸収層中には、前述した有機色素及び含 金属アン化合物以外に、有機色素に対する劣化防止剤、 バイングーなどを添加してもよい。光吸収層の形成法と しては、被塗物を有機溶媒に溶解して前記透明基板上に スピンコートする方法が好ましく用いられる。光反射層 には銀または銀合金の薄膜を用い、成膜にはスパッタリ ング法、真空蒸着法などの手法が用いられるが、特にス パッタリング法が好ましく用いられ、光反射層は、基板 面に対する入射角を0として0-20法で測定したN繰 回折スペクトルにおいて、(111)而によるX線回折 強度をしいに、(200)面によるX線回折強度を1 zoo としたとき、1zoo / 1111 ≤ 0. 2となるような 銀の多結晶薄膜とするのが好適である。光反射層の膜厚 とは異なり、含金属アゾ化合物自体が光記録材料として 50 は50~200 nmとするのが好ましい。銀合金薄膜を

`光反射層に用いる場合、その合金組成は再生レーザー光 に対して高反射率のものであれば特に限定されないが、 耐食性向上のためにロジウム、パラジウム、白金、チタ ン、モリブデン、ジルコニウム、タンタル、タングステ ン、バナジウムなどの添加元素を5原子%以下の範囲で 含有させてもよい。

【0036】また、光反射層の保護層側の表面に対する 耐食性向上のためにトリアジンチオール系化合物、トリ アジンアミン系化合物、メルカプトベンゾイミダゾール 系化合物、チオジプロピオン酸エステル系化合物、ジチ 10 オカルバミン酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物 による表面処理を施してもよい。光反射層上に形成する 保護層の材質としては、紫外線硬化樹脂、特にアクリル 系の紫外線硬化樹脂を用いるのが好適であり、スピンコ ート法やスクリーン印刷法により厚み2~20μmで釜 布した後、紫外線照射により硬化させて形成される。ま た、紫外線硬化樹脂には、光反射層の保護層側の表面に 対する防食剤として、トリアジンチオール系化合物、ト リアジンアミン系化合物、メルカプトベンソイミダソー ル系化合物、チオジプロピオン酸エステル系化合物、ジ*20

*チオカルバミン酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合 物を含有させて用いてもよい。また、保護層の上には必 要に応じて第二の保護層やレーベル等の印刷層を設けて もよい。

18

[0037]

【実施例】以下、実施例により本発明をより具体的に説 明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実 施例に限定されるものではない。

実施例1

透明基板として、記録可能コンパクトディスク用に画期 的に蛇行したトラッキング溝を設けた直径120mm、 厚さ1.2mmのポリカーボネート基板を用いた。

【0038】光吸収層は、下記構造式(1)で示される 含金属アゾ化合物を2. 6 重量%の濃度でテトラフルオ ロプロパノールに溶解して、濾過した後、前記基板上に スピンコート法により成膜した。色素塗布の後、色素層 中の溶媒を完全に蒸発させるために80℃のオープン中 で10分間乾燥を行った。

[0039]

【化18】

$$\begin{bmatrix}
C & 1 & \longrightarrow & N & = N & \longrightarrow & N & < C_2 & H_5 \\
N & 1 & 2 & \longrightarrow & O^{-} & & & & \\
\end{bmatrix}_{2} & \cdots \qquad (1)$$

【0040】次いで、光吸収層の上に光反射層として、 平均厚さ100nmの銀をDCマグネトロンスパック法 により形成した。さらに、光反射層の上に紫外線硬化剤 SD-318 (大日本インキ化学 (株) 製) をスピンコ 紫外線を照射して硬化させて、保護層を形成した。

【0041】得られた記録可能コンパクトディスクにつ いて、635nmの半導体レーザーでEFM信号の記録 及び初期特性評価を行ったところ良好であった。温度8 0℃、湿度90%の条件で500時間の高温高湿試験の 後に、プロックエラーレートの変化を測定したところ、 わずかなエラーの増加が見られるだけであった。結果を 表-2に示した。

【0042】なお、本評価で使用したドライブは、基本※

※的に現行のコンパクトディスク規格に基づいた評価可能 なドライブの光ヘッドのみを、635nmレーザーに変 更したものである。EFM信号変調方式等は現行コンパ クトディスクと同様であり、ブロックエラーレートもこ ート法により3μmの厚さで塗布し、紫外線照射装置で 30 の変調方式にのっとって評価した。さらに、本コンパク トディスクでは、クロック周波数及びトラックピッチを あげることにより、現行のコンパクトディスクの約半分 のピッチ (0.8μm)、半分のマーク長でも良好な特 性が得られた。

実施例2

下記構造式 (2)

[0043]

【化19】

$$\begin{bmatrix}
F_{3} & C & & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\$$

(2)

【0044】で示される含金属アゾ化合物を1.3重量 %の濃度でオクタフルオロペンタノールに溶解して塗布 液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして記録可 能なコンパクトディスクを作製した。得られたディスク について、実施例1と同様に試験したところ、650n 50

mの半導体レーザーで、EFM信号の記録及び初期特性 評価は良好であった。また、実施例1と同様に試験を行 ったところ、わずかなエラーの増加が見られるだけであ った。結果を表ー2に示した。

実施例3

19

20

... (3)

【0046】で示される含金属アゾ化合物を1.3重量 %の濃度でオクタフルオロペンタノールに溶解して塗布 10 った。結果を表-2に示した。 液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして記録可 能なコンパクトディスクを作製した。得られたディスク について、実施例1と同様に試験したところ、650n mの半導体レーザーで、EFM信号の記録及び初期特性 評価は良好であった。また、実施例1と同様に試験を行※

※ったところ、わずかなエラーの増加が見られるだけであ

実施例4

*【化20】

下記構造式 (4)

[0047]

【化21】

【0048】で示される含金属アソ化合物を1.3重量 %の濃度でテトラフルオロプロパノールに溶解して塗布 液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして記録可 能なコンパクトディスクを作製した。得られたディスク について、実施例1と同様に試験したところ、635n mの半導体レーザーで、EFM信号の記録及び初期特性 評価は良好であった。また、実施例1と同様に試験を行★ ★ったところ、わずかなエラーの増加が見られるだけであ った。結果を表-2に示した。

(4)

実施例5

下記構造式 (5)

[0049]

【化22】

$$\begin{bmatrix}
F_{5} & C_{2} & S & & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\$$

【0050】で示される含金属アゾ化合物を1.3重量 %の濃度でテトラフルオロプロパノールに溶解して塗布 液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして記録可 能なコンパクトディスクを作製した。得られたディスク について、実施例1と同様に試験したところ、650n mの半導体レーザーで、EFM信号の記録及び初期特性 40 評価は良好であった。また、実施例1と同様に試験を行☆

☆ったところ、わずかなエラーの増加が見られるだけであ った。結果を表ー2に示した。

実施例6

下記構造式 (6)

[0051]

[化23]

$$\left(\begin{array}{c|c} F_3 & C & \longrightarrow & N = N & \longrightarrow & N < \begin{pmatrix} C_2 & H_5 \\ C_2 & H_5 \end{pmatrix} & C_0 & 3+ \end{pmatrix} & C_1 & 1 & \dots & (6) \right)$$

【0052】で示される含金属アソ化合物を1.3重量 %の濃度でオクタフルオロペンタノールに溶解して塗布

能なコンパクトディスクを作製した。得られたディスク について、実施例1と同様に試験したところ、635 n 液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして記録可 50 mの半導体レーザーで、EFM信号の記録及び初期特性

22 *で混合した後、該混合物を2.4重量%の濃度でテトラ

フルオロプロパノールに溶解して塗布液を調製したこと

以外は、実施例1と同様にして記録可能コンパクトディ

評価は良好であった。また、実施例1と同様に試験を行ったところ、わずかなエラーの増加が見られるだけであった。結果を表-2に示した。

【0053】実施例7

下記構造式 (7) で示されるシアニン系色素及び前記構造式 (1) で示される含金属アゾ化合物を重量比1:1*

【0055】得られたディスクについて、実施例1と同様に試験したところ、635nmの半導体レーザーで、EFM信号の記録及び初期特性評価は良好であった。また、実施例1と同様に試験を行ったところ、わずかなエラーの増加が見られるだけであった。結果を表-2に示した。

[0056] 実施例8

下記構造式(8)で示されるシアニン系色素及び前記構※

※造式(4)で示される含金属アソ化合物を重量比1:1 で混合した後、該混合物を1.3重量%の濃度でテトラ フルオロプロパノールに溶解して塗布液を調製したこと 以外は、実施例1と同様にして記録可能コンパクトディ スクを作製した。

【0057】 【化25】

スクを作製した。

[0054]

【0058】得られたディスクについて、実施例1と同様に試験したところ、635 n mの半導体レーザーで、EFM信号の記録及び初期特性評価は良好であった。また、実施例1と同様に試験を行ったところ、わずかなエラーの増加が見られるだけであった。結果を表一2に示した。

【0059】実施例9

下記構造式(9)で示されるシアニン系色素及び前記構★

★造式(5)で示される含金属アゾ化合物を重量比1:1 で混合した後、該混合物を1.3重量%の濃度でテトラ フルオロプロパノールに溶解して塗布液を調製したこと 以外は、実施例1と同様にして記録可能コンパクトディ スクを作製した。

【0060】 【化26】

【0061】得られたディスクについて、実施例1と同様に試験したところ、650nmの半導体レーザーで、 EFM信号の記録及び初期特性評価は良好であった。ま 40 た、実施例1と同様に試験を行ったところ、わずかなエラーの増加が見られるだけであった。結果を表-2に示した。

【0062】実施例10

下記構造式(10)で示されるシアニン系色器、下記構

造式(11)で示されるジチオールニッケル錯塩系色素及び前記構造式(1)で示される含金属アソ化合物を重量比6:1:3で混合した後、該混合物を2.4重量%の濃度でテトラフルオロプロパノールに溶解して強布液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。

[0063]

【化27】

【0064】得られたディスクについて、実施例1と同 ・様に試験したところ、635nmの半導体レーザーで、 EFM信号の記録及び初期特性評価は良好であった。ま た、実施例1と同様に試験を行ったところ、わずかなエ ラーの増加が見られるだけであった。 結果を表 - 2 に示 した。

【0065】比較例1

前記構造式(7)で示されるシアニン系色素を2.4重 布液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして記録 可能コンパクトディスクの作製を行った。得られたディ スクについて、実施例1と同様に試験を行ったところ、 大きなエラーの増加が見られた。結果を表-2に示し た。

【0066】比較例2

前記構造式(10)で示されるシアニン系色素及び前記 構造式(11)で示されるジチオールニッケル錯塩系色 素を重量比6:1で混合した後、該混合物を2.4重量 %の濃度でテトラフルオロプロパノールに溶解して塗布 30 液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして記録可

能コンパクトディスクの作製を行った。得られたディス クについて、実施例1と同様に試験を行ったところ、大 きなエラーの増加が見られた。結果を表ー2に示した。 【0067】比較例3

前記構造式(8)で示されるシアニン系色素を1.3重 量%の凌度でテトラフルオロプロパノールに溶解して塗 布液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして記録 可能コンパクトディスクの作製を行った。得られたディ **量%の濃度でテトラフルオロプロパノールに溶解して塗 20 スクについて、実施例1と同様に試験を行ったところ、** 大きなエラーの増加が見られた。結果を表ー2に示し た。

【0068】参考例

実施例1~10、比較例1~3のそれぞれにおいて、光 反射層の材質を金としたこと以外は同様にして記録可能 コンパクトディスクの作製を行った。得られたディスク について、それぞれ実施例1と同様に試験を行った。結 果を表ー2の中で各実施例及び比較例に対応させて示し

[0069]

【表2】

表-2 高温高温試験前後のブロックエラーレートの変化

	プロックエラーレート (カウント/砂)				
	銀反	射層	金反射層(参考例)		
	試験前	試験後	試験前	試験後	
実施例1	11	1 5	6	9	
実施例2	13	15	9	12	
実施例3	9	12	8	11	
実施例4	10	13	10	12	
実施例 5	14	17	11	13	
実施例6	12	16	11	14	
実施例7	9	14	10	12	
実施例8	10	1 2	. 11	14	
実施例 9	15	17	12	14	
実施例10	1 3	1 6	9	1 2	
比較例1	10	230	10	1 3	
比較例2	14	265	12	14	
比較例3	9	511	1 0	1 2	

【0070】表-2により次のことが明らかである。比 較例1~3では高温高湿試験後に、光反射層の腐食に基 づく多大なブロックエラーの増加が見られている。これ に対して、本発明を適用した実施例1~10では、高温 高湿試験後においても、ブロックエラーの増加が少な く、金を光反射層として用いた参考例の場合と同等のデ ィスク信頼性が得られている。本発明による光記録媒体 30 非常に有用である。

は、EFM変調方式の他に、短波長(700~600n m) レーザーを用いた髙密度でのマーク長記録全般に適 用可能である。

[0071]

【発明の効果】本発明によれば、耐久性に優れた高信頼 性光記録媒体が低コストで製造可能となるため、工業上